

JC02 Rec'd PCT/PCT 25 MAY 2005

PCT

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

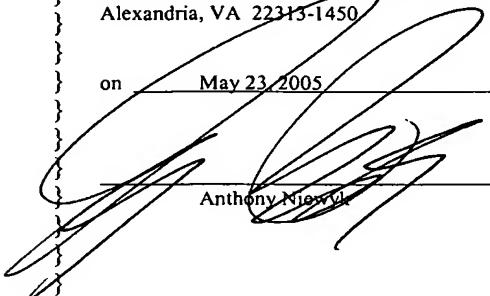
*Group*  
*Art Unit:* Unknown

}  
} Certificate Under 37 C.F.R. 1.8(a)  
} I hereby certify that this correspondence is being  
} deposited with the United States Postal Service as  
} first class mail in an envelope addressed to:  
} Commissioner for Patents, P.O. Box 1450,  
} Alexandria, VA 22313-1450

*Attorney*  
*Docket No.:* HER0072

} on May 23, 2005

*Applicant:* Herve CLERIS et al.

  
Anthony Niewyk

*Invention:* METHOD FOR DETERMINING  
VANISHING TEMPERATURE OF  
PETROLEUM PRODUCT CRYSTALS  
AND DEVICE THEREFOR

*Serial No.:* 10/531,502

*Filed:* April 13, 2005

*Examiner:* Unknown

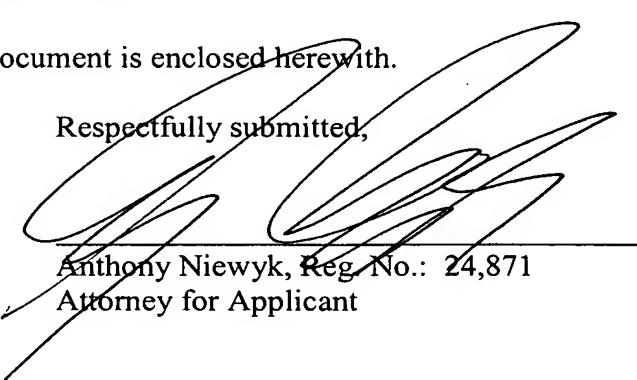
CLAIM FOR PRIORITY

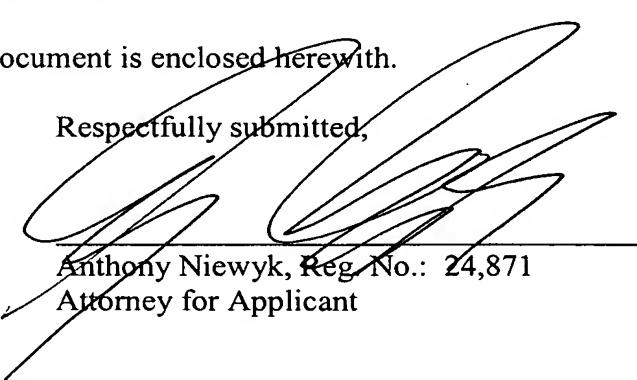
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Applicant hereby claims the priority of French Patent Application No. 02 13 577 filed October 30, 2002, under the provisions of 35 U.S.C. 119.

A Certified copy of the priority document is enclosed herewith.

  
Respectfully submitted,

  
Anthony Niewyk, Reg. No.: 24,871  
Attorney for Applicant

AN/mld  
BAKER & DANIELS  
111 EAST WAYNE STREET, SUITE 800  
FORT WAYNE, IN 46802  
TELEPHONE: 260-424-8000  
FACSIMILE: 260-460-1700

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT INITIAL PROCESSING

MAY 27 2005

RECEIVED



# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 18 MARS 2005

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Martine PLANCHE', is enclosed in a stylized oval frame.

Martine PLANCHE

**CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT**

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)

THIS PAGE BLANK (USPTO)



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété Intellectuelle - Livre VI

**cerfa**  
N° 11354\*03



### REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 E W / 210502

<b>REMISE DES PIÈCES</b> <b>Réserve à l'INPI</b> <b>DATE</b> <b>30 OCT 2002</b> <b>LIEU</b> <b>75 INPI PARIS</b> <b>N° D'ENREGISTREMENT</b> <b>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI</b> <b>DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE</b> <b>PAR L'INPI</b> <b>0213577</b> <b>30 OCT. 2002</b>		<b>1</b> <b>NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> <b>À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> <b>CABINET HERRBURGER</b> <b>115 Boulevard Haussmann</b> <b>75008 PARIS</b>																								
<b>Vos références pour ce dossier</b> <i>( facultatif )</i>																										
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> <b>N° attribué par l'INPI à la télécopie</b> <b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b> <input checked="" type="checkbox"/> <b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b> <ul style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> Demande de brevet</li> <li><input type="checkbox"/> Demande de certificat d'utilité</li> <li><input type="checkbox"/> Demande divisionnaire</li> <li><i>Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale</i></li> <li><input type="checkbox"/> Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i></li> <li><input type="checkbox"/> N° Date _____</li> <li><input type="checkbox"/> N° Date _____</li> <li><input type="checkbox"/> N° Date _____</li> </ul>																										
<b>3 TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) <p>Procédé de détermination du point de disparition des cristaux de produits pétroliers ainsi que dispositif permettant la mise en oeuvre de ce procédé</p>																										
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b> <table border="1"> <tr> <td><input type="checkbox"/> Pays ou organisation</td> <td>Date _____</td> <td>N° _____</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/> Pays ou organisation</td> <td>Date _____</td> <td>N° _____</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/> Pays ou organisation</td> <td>Date _____</td> <td>N° _____</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »</td> <td colspan="2"></td> </tr> </table>			<input type="checkbox"/> Pays ou organisation	Date _____	N° _____	<input type="checkbox"/> Pays ou organisation	Date _____	N° _____	<input type="checkbox"/> Pays ou organisation	Date _____	N° _____	<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »														
<input type="checkbox"/> Pays ou organisation	Date _____	N° _____																								
<input type="checkbox"/> Pays ou organisation	Date _____	N° _____																								
<input type="checkbox"/> Pays ou organisation	Date _____	N° _____																								
<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »																										
<b>5 DEMANDEUR</b> (Cochez l'une des 2 cases) <input checked="" type="checkbox"/> <b>Personne morale</b> <input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b> <table border="1"> <tr> <td>Nom ou dénomination sociale</td> <td>I.S.L.</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Forme juridique</td> <td></td> </tr> <tr> <td>N° SIREN</td> <td>_____</td> </tr> <tr> <td>Code APE-NAF</td> <td>_____</td> </tr> <tr> <td>Domicile ou siège</td> <td>Rue ZI. VERVER</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Code postal et ville 14790 VERVER</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Pays FRANCE</td> </tr> <tr> <td>Nationalité</td> <td>Française</td> </tr> <tr> <td>N° de téléphone ( facultatif )</td> <td>N° de télécopie ( facultatif )</td> </tr> <tr> <td>Adresse électronique ( facultatif )</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2"><input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »</td> </tr> </table>			Nom ou dénomination sociale	I.S.L.	Prénoms		Forme juridique		N° SIREN	_____	Code APE-NAF	_____	Domicile ou siège	Rue ZI. VERVER		Code postal et ville 14790 VERVER		Pays FRANCE	Nationalité	Française	N° de téléphone ( facultatif )	N° de télécopie ( facultatif )	Adresse électronique ( facultatif )		<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »	
Nom ou dénomination sociale	I.S.L.																									
Prénoms																										
Forme juridique																										
N° SIREN	_____																									
Code APE-NAF	_____																									
Domicile ou siège	Rue ZI. VERVER																									
	Code postal et ville 14790 VERVER																									
	Pays FRANCE																									
Nationalité	Française																									
N° de téléphone ( facultatif )	N° de télécopie ( facultatif )																									
Adresse électronique ( facultatif )																										
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »																										

Remplir impérativement la 2<sup>me</sup> page

BEST AVAILABLE COPY

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**
**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**  
page 2/2
**BR2**

REMISE DES PIÈCES	Réserve à l'INPI
DATE	30 OCT 2002
LIEU	75 INPI PARIS
N° D'ENREGISTREMENT	0213577
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

DB 540 W / 210502

<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>	
Nom _____	
Prénom _____	
Cabinet ou Société CABINET HERRBURGER	
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	
Adresse	Rue 115 Boulevard Haussmann
	Code postal et ville [7 5 0 0 8] PARIS
	Pays FRANCE
N° de téléphone (facultatif)	01 44 51 68 00
N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)	
<b>7 INVENTEUR (S)</b>	
Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>	
Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Établissement immédiat ou établissement différé	
Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt	
<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>	
Uniquement pour les personnes physiques	
<input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG [_____]	
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>	
<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint	
<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes	
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)	
CABINET HERRBURGER Pierre HERRBURGER CPI 92.1114	
<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>	
L. GUADET	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

BEST AVAILABLE COPY

La présente invention concerne un procédé de détermination du point de disparition des cristaux de produits pétroliers, en particulier de kérosènes destinés à l'aviation dans une gamme de températures d'environ -5 à -120°C.

5 Le point de disparition des cristaux est défini comme la température de disparition des derniers cristaux dans un échantillon préalablement cristallisé, au cours d'une remontée graduelle de la température.

10 Il existe diverses normes définissant les conditions d'obtention du point de disparition des cristaux ; celui-ci présente un intérêt tout particulier pour les spécialistes du domaine de l'aviation, vu qu'il permet de déterminer le temps pendant lequel un avion peut rester à une haute altitude donnée sans risque d'obturation des conduites de transfert du carburant et des filtres.

15 De plus, la valeur du point de disparition des cristaux permet de savoir si un kérosène est pur ou pollué par du gasoil.

Il existe actuellement sur le marché différents appareils permettant de déterminer le point de disparition des cristaux d'échantillons de produits pétroliers.

20 Parmi ces appareils, on peut à titre d'exemple mentionner les appareils commercialisés par la Société ISL sous les dénominations FZP 5 Gs et FZP 5 G qui sont des appareils totalement automatisés fonctionnant en application des normes ASTM D 2386, IP 468 et ISO 3013.

25 Le principe de tels appareils consiste schématiquement à faire passer un faisceau lumineux émis par une diode au travers d'une cellule de mesure renfermant l'échantillon à analyser qui est placée dans une chambre cryostatée équipée d'un capteur de température relié à des organes de réfrigération et de réglage de la température, et à détecter l'intensité lumineuse reçue par un récepteur optique aligné sur l'émetteur infrarouge au travers de la cellule de mesure renfermant les échantillons à analyser.

30 Pour mettre en œuvre ce test, on abaisse graduellement la température de la chambre cryostatée jusqu'à ce que le détecteur optique ne reçoive plus de lumière, ce qui signifie que l'échantillon est totalement cristallisé, puis on augmente à nouveau graduellement la température tout en enregistrant la courbe représentant les variations de l'intensité lumineuse reçue par le récepteur optique en fonction de la température.

Lorsque les derniers cristaux ont disparu dans l'échantillon, on observe sur cette courbe, une cassure qui correspond au point de disparition des cristaux suivie d'un palier.

Un tel appareil présente l'avantage d'être compact et automatique, donc de pouvoir donner des résultats parfaitement reproductibles sans dépendre de l'habileté d'un opérateur.

Il souffre toutefois de l'inconvénient d'avoir une sensibilité pouvant s'avérer insuffisante dans certains cas, et en particulier lorsque l'on cherche à déterminer le point de disparition des cristaux d'un kérosène pollué par une faible proportion de gasoil.

En effet, en présence de gasoil, le point de disparition des cristaux d'un échantillon de kérosène augmente notablement : dans le cas d'un échantillon renfermant quelques % de gasoil, la courbe représentant les variations de l'intensité reçue par le détecteur optique en fonction de la température présente une cassure suffisamment nette pour déterminer le point de disparition des cristaux, et par suite la proportion de gasoil par comparaison avec le point de disparition des cristaux du kérosène pur.

Au contraire, dans le cas d'une pollution de proportion moindre, la courbe s'arrondit et ne présente plus de cassure nette de sorte qu'il n'est plus possible de déterminer le point de disparition des cristaux.

Un autre appareil adapté à la détermination du point de disparition des cristaux est décrit dans le brevet US-5 088 833.

Le principe de cet appareil qui fonctionne selon la norme ASTM D 5972 consiste schématiquement à déposer un micro échantillon du produit à analyser dans une coupelle dont le fond est constitué par un miroir refroidi par des éléments Peltier, et à refroidir graduellement cet échantillon jusqu'à sa cristallisation avant de le réchauffer à nouveau graduellement.

Durant l'essai, l'échantillon à analyser est éclairé par un faisceau lumineux avec une incidence choisie de sorte que le faisceau réfléchi sur le miroir n'atteigne pas un détecteur optique situé au-dessus de celui-ci.

Lorsque des cristaux sont présents dans l'échantillon, ils diffusent de façon aléatoire la lumière émise et par suite une partie de cette lumière est reçue par le détecteur optique.

En conséquence, l'apparition et la disparition des cristaux peuvent être détectées par l'analyse du signal reçu par le détecteur optique.

que qui est nul en l'absence de cristaux et augmente avec l'apparition de cristaux dans l'échantillon.

Cet appareil présente l'avantage d'avoir une sensibilité suffisante pour permettre de détecter une très faible quantité de gasoil au sein d'un kérosène. Son utilisation est toutefois peu commode, et les résultats obtenus sont dans une large mesure dépendants de l'habileté de l'opérateur.

La présente invention a pour objet de proposer un procédé de détermination du point de disparition des cristaux de produits pétroliers, en particulier de kérosènes destinés à l'aviation, de nature à remédier à ces inconvénients.

Selon l'invention, ce procédé est caractérisé par les étapes suivantes :

- on monte un émetteur laser ainsi qu'un récepteur optique longitudinal associé de part et d'autre d'une cellule de mesure tubulaire essentiellement horizontale placée dans une chambre cryostatée équipée d'un capteur de température relié à des organes de réfrigération et de réglage de la température de sorte que le faisceau optique émis par l'émetteur laser soit aligné sur l'axe longitudinal de la cellule de mesure et sur le récepteur optique longitudinal.,
- on relie le capteur de température, les organes de réfrigération et de réglage de la température, ainsi que le récepteur optique longitudinal à des moyens de calcul et d'affichage programmables,
- on monte un diaphragme directement en aval de l'émetteur laser de sorte que le faisceau optique émis par celui-ci soit suffisamment fin pour exclure toute réflexion sur les parois de la cellule de mesure,
- on monte, en amont du récepteur optique longitudinal, un polariseur réglé de façon à ne pas pouvoir transmettre le faisceau optique directement émis par émetteur laser,
- on introduit l'échantillon à analyser dans la cellule de mesure,
- on branche l'émetteur laser et le récepteur optique longitudinal associé de façon à faire passer un faisceau optique au travers de l'échantillon à analyser et on enregistre l'intensité lumineuse reçue par le récepteur optique longitudinal,
- on abaisse graduellement la température de la chambre cryostatée jusqu'à la température de fin de cristallisation de l'échantillon à analyser ou point d'opacité puis on augmente à nouveau graduellement la température de cette chambre en enregistrant la courbe représentant les

vibrations de l'intensité lumineuse reçue par le récepteur optique longitudinal en fonction de la température ou courbe de détection, et

- on détermine le point de disparition des cristaux à partir de cette courbe.

5 Ce procédé se distingue donc essentiellement par l'utilisation d'un faisceau de lumière polarisée de sorte que le récepteur optique longitudinal ne reçoive aucune lumière en l'absence de cristaux, alors qu'au contraire, dès l'apparition de cristaux au sein de l'échantillon à analyser une certaine quantité de lumière est transmise à ce récepteur ;  
10 il est en effet bien connu des spécialistes que les cristaux modifient la direction de polarisation de la lumière.

15 Un tel procédé ne peut bien entendu fonctionner qu'en l'absence de toute réflexion sur les parois de la cellule de mesure ; par suite, l'état de surface de cette cellule est indifférent, mais il est impératif que la section du faisceau traversant celle-ci soit suffisamment réduite par le diaphragme.

Conformément à l'invention on a pu établir que le diamètre du diaphragme doit de préférence être de l'ordre de 1 à 1,5 mm, vu qu'en deçà de 1 mm, on peut se heurter à des risques de diffraction à ce niveau.

20 En outre, pour obtenir une sensibilité optimum du récepteur, la longueur d'onde du faisceau laser peut avantageusement être de l'ordre de 650 nanomètres.

25 Selon une caractéristique préférentielle de l'invention, on monte également, à proximité de la cellule de mesure, à la partie amont de celle-ci, un récepteur optique latéral relié au faisceau optique émis par l'émetteur laser ainsi qu'aux moyens de calcul et d'affichage programmables.

Le récepteur optique latéral ne reçoit aucune lumière en l'absence de cristaux vu que l'échantillon à analyser est alors parfaitement transparent, mais reçoit de la lumière diffusée dès l'apparition de cristaux au sein de celui-ci.

30 Pendant la durée d'un test, on enregistre ainsi également la courbe représentant les variations de l'intensité lumineuse reçue par le récepteur optique latéral en fonction de la température ou courbe d'opacité et on détermine en utilisant cette courbe la température de fin de cristallisation de l'échantillon à analyser ou point d'opacité c'est-à-dire la température à partir de laquelle le sens de variation de la température doit être inversé.

Par suite, la fonction du récepteur optique latéral consiste à piloter le procédé.

D'une manière plus précise, au début du test, les deux détecteurs ne reçoivent aucune lumière.

En cours de refroidissement des premiers cristaux apparaissent qui modifient la polarisation de la lumière émise par l'émetteur laser et une certaine quantité de lumière peut ainsi traverser le polariseur et atteindre le récepteur optique longitudinal.

Lorsque la quantité de cristaux au sein de l'échantillon à analyser devient importante, celui-ci se trouble, provoquant ainsi une diffusion de la lumière dont une partie atteint le récepteur optique transversal.

Lorsque le trouble devient très important, le faisceau émis par l'émetteur laser ne peut plus atteindre le polariseur et par suite l'intensité lumineuse reçue par le détecteur optique longitudinal diminue.

Le point d'opacité est atteint lorsque l'intensité lumineuse reçue par le récepteur optique latéral augmente alors que l'intensité lumineuse reçue par le récepteur optique longitudinal diminue.

Lorsque le point d'opacité est atteint, on élève graduellement la température de la chambre cryostatée pour déterminer la valeur du point de disparition des cristaux de l'échantillon sur la courbe de détection.

Au cours de cette élévation, l'intensité lumineuse reçue par le récepteur optique longitudinal augmente à partir du moment où l'échantillon devient suffisamment transparent pour que le faisceau émis par l'émetteur laser puisse atteindre le polariseur puis diminue à nouveau lorsque les derniers cristaux disparaissent.

Le point à partir duquel le récepteur optique longitudinal ne reçoit plus aucune lumière correspond au point de disparition des cristaux recherché.

L'invention concerne également un dispositif permettant la mise en œuvre du procédé susmentionné.

Selon l'invention, ce dispositif est caractérisé en ce qu'il comporte :

- une chambre cryostatée équipée d'un capteur de température relié à des organes de réfrigération et de réglage de la température,
- une tubulure de mesure essentiellement en forme de U montée à la partie interne de la chambre cryostatée et dont la branche centrale, es-

sentiellement horizontale, constitue la cellule de mesure tandis que les branches latérales permettent l'introduction de l'échantillon à analyser dans cette cellule ainsi que son extraction,

- un émetteur laser et un récepteur optique longitudinal associé, alignés de part et d'autre de la cellule de mesure, le long de l'axe longitudinal de celle-ci,
- un diaphragme monté directement en aval de l'émetteur laser,
- un polariseur, monté en amont du récepteur optique longitudinal, et
- des moyens de calcul et d'affichage programmables reliés au capteur de température, aux organes de réfrigération et de réglage de la température, ainsi qu'au récepteur optique longitudinal.

Compte tenu de cette configuration, les seules opérations manuelles devant être effectuées pour la mise en œuvre d'un test consistent à introduire l'échantillon à analyser au moyen d'une seringue dans la cellule de mesure, et à brancher l'émetteur laser le récepteur optique longitudinal associé ainsi que les organes de réfrigération et de réglage de la température.

Le test s'effectue ensuite automatiquement sous le contrôle des moyens de calcul et d'affichage préalablement programmés en fonction de la norme à respecter qui commandent les organes de réfrigération et de réglage de la température en fonction des informations qui leur sont transmises par le capteur de température et établissent simultanément la courbe de détection en fonction des informations qui leur sont transmises par le récepteur optique longitudinal.

Selon une caractéristique préférentielle de l'invention, le dispositif comporte un récepteur optique latéral monté à proximité de la cellule de mesure, à la partie amont de celle-ci, et relié aux moyens de calcul et d'affichage programmables.

Conformément à cette caractéristique les moyens de calcul et d'affichage programmables établissent la courbe d'opacité à partir des informations qui leur sont transmises par le récepteur optique latéral et utilisent cette courbe pour piloter automatiquement les organes de réfrigération et de réglage de la température et par suite les variations de la température dans la chambre cryostatée.

Selon l'invention, l'intensité lumineuse est transmise aux récepteurs optiques par l'intermédiaire de guides de lumière coopérant de préférence avec des lentilles susceptibles de concentrer le faisceau optique.

Ces lentilles peuvent être avantageusement constituées par des billes de verre de 5 à 8 mm de diamètre situées dans l'axe optique.

Les guides de lumière sont quant à eux de préférence constitués par des fibres situées dans le plan focal de la lentille.

Selon une autre caractéristique de l'invention, la tubulure de mesure est constituée par un élément métallique, notamment réalisé en aluminium équipé de hublots permettant le passage du faisceau optique à détecter.

Il est essentiel que ces hublots qui sont en règle générale en verre aient des faces parfaitement parallèles.

Selon l'invention, les organes de réfrigération et de réglage de la température peuvent être constitués par une unité de refroidissement notamment à cycle de Stirling dont le doigt froid est équipé à son extrémité libre, d'organes de transmission de la chaleur à contact sec coopterant avec la chambre cryostatée de façon à permettre de la refroidir à la température souhaitée.

Un dispositif d'analyse d'échantillons de produits pétroliers renfermant une unité de refroidissement à cycle de Stirling est à titre d'exemple décrit dans le document FR-2 801 381.

La mise en œuvre d'une telle unité de refroidissement correspond à une caractéristique particulièrement avantageuse de l'invention grâce à laquelle le dispositif peut être constitué par un appareil compact portatif.

Les caractéristiques du procédé et du dispositif conformes à l'invention seront décrites plus en détail en se référant aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 est un schéma représentant le dispositif
- les figures 2, 3 et 4 sont des exemples de courbes établies par les moyens de calcul et d'affichage programmables respectivement dans le cas d'un échantillon de kérosène pur, d'un échantillon de kérosène faiblement pollué et d'un échantillon de kérosène fortement pollué.

Selon la figure 1, le dispositif correspond à un appareil compact renfermant une chambre cryostatée 1 équipée d'un capteur de température 2 ainsi qu'une unité de réfrigération et de réglage de la température de cette chambre 1, à cycle de Stirling, non représentée sur la figure.

Selon la figure 1 la chambre cyostatée 1 est équipée, à sa partie interne d'une tubulure de mesure métallique en forme de U3, dont

la branche centrale horizontale 4 constitue une cellule de mesure recevant l'échantillon à analyser.

Les branches latérales 5 et 5' de la tubulure de mesure 3 permettent l'introduction de cet échantillon ainsi que son évacuation.

5 L'appareil renferme également une diode laser 6 associée à un récepteur optique longitudinal 7 de sorte que le faisceau laser émis 8 soit aligné sur l'axe longitudinal de la cellule de mesure 4, et traverse l'échantillon à analyser introduit dans cette cellule avant de parvenir au récepteur 7.

10 Un polariseur 9 est monté en amont du récepteur longitudinal 7 dans le sens de propagation du faisceau laser émis par la diode 6.

Le polariseur 9 est réglé de sorte que le récepteur longitudinal 7 ne reçoive aucune lumière lorsque l'échantillon renfermé dans la cellule de mesure 4 est transparent et ne contient aucun cristaux.

15 Des hublots en verre 10, 10' ayant des faces parfaitement parallèles permettent au faisceau laser 8 de traverser la cellule de mesure 4 et de parvenir au récepteur longitudinal 7, tout en garantissant l'étanchéité de cette cellule.

20 Un polariseur auxiliaire 11 croisé avec le polariseur 9 et monté directement en aval de la diode laser 6 fait office d'atténuateur de l'amplitude du faisceau émis par cette diode.

25 Ce polariseur auxiliaire 11 coopère avec un diaphragme 12 monté directement en aval de celui-ci de façon à garantir que le faisceau laser traversant la cellule de mesure 4 soit suffisamment fin pour exclure toute réflexion sur les parois de cette cellule.

Selon la figure 1, l'appareil comporte également un récepteur optique latéral monté à proximité de la cellule de mesure 4, à la partie amont de celle-ci.

30 Un hublot en verre 10" similaire aux hublots 10 et 10' permet à la lumière diffusée à la partie amont de la cellule de mesure 4 d'atteindre le récepteur latéral 13.

35 La lumière polarisée sortant du polariseur 9 et la lumière diffusée sortant par le hublot 10" sont respectivement concentrées sur des guides de lumière 15, 15' par des lentilles 14, 14' avant de parvenir aux récepteurs 7, 13.

L'unité de refroidissement, le capteur de température 2 ainsi que le récepteur longitudinal 7 et le récepteur latéral 13 sont reliés à

des moyens de calcul et d'affichage programmables non représentés qui pilotent le test en conformité avec la norme à respecter.

A cet effet les moyens de calcul et d'affichage programmables commandent l'unité de refroidissement de la chambre cryostatée 1 en fonction des informations qui leur sont transmises par le capteur de température 2 et par les récepteurs 7, 13, et établissent parallèlement la courbe de détection représentant les variations de l'intensité lumineuse reçue par le récepteur longitudinal 7 et la courbe d'opacité représentant les variations de l'intensité lumineuse reçue par le récepteur latéral 13.

Les figures 3, 4 et 5 représentent trois exemples de telles courbes correspondant à trois échantillons différents de kérosène.

De manière plus précise, sur ces trois courbes, le temps exprimé en minutes est reporté en abscisse, alors que l'intensité lumineuse reçue par les récepteurs exprimée selon une graduation relative de 0 à 100 et la température de l'échantillon exprimée en degrés C sont reportées en ordonnée, respectivement sur l'échelle de gauche et sur l'échelle de droite.

Les courbes en pointillés représentent les variations de la température de l'échantillon en fonction du temps (échelle de droite).

Les courbes en tirets correspondent aux courbes d'opacité et représentent les variations en fonction du temps de l'intensité lumineuse reçue par le récepteur latéral (échelle de gauche).

Les courbes en traits pleins correspondent aux courbes de détection, et représentent les variations en fonction du temps de l'intensité lumineuse reçue par le récepteur longitudinal (échelle de gauche).

L'analyse de ces trois courbes permet de déterminer le point d'opacité, c'est-à-dire la température à partir de laquelle le sens de variation de la température dans la chambre cryostatée doit être inversé.

Les courbes en traits pleins permettent de déterminer le point de disparition des cristaux recherché.

Selon la figure 2, dans le cas de kérosène pur non pollué, on a détecté l'apparition des premiers cristaux à 7 minutes 30 secondes, soit à une température de -59°C.

Le point d'opacité a été détecté à une température très proche de -60°C.

Le point de disparition des cristaux a été détecté à 11 minutes, soit à une température de -54°C.

Selon la figure 3, dans le cas d'un kérosène faiblement pollué, l'apparition des premiers cristaux a été détectée à

6 minutes 30 secondes, soit à une température de -45°C, et le point d'opacité à 7 minutes 45 secondes, soit à une température de -60°C.

La disparition du trouble dans l'échantillon a été détectée à 11 minutes 30 secondes, soit à une température de -55°C, et le point de disparition des cristaux à 13 minutes 30 secondes, soit à une température de -38,7°C.

Le « rebond » constaté sur la courbe de détection vers 12 minutes ne semble pas lié au matériel utilisé, mais plutôt à des phénomènes physiques au sein de l'échantillon.

10 Selon la figure 4, dans le cas d'un kérosène fortement polué, le point de disparition des cristaux a été détecté à 14 minutes 30 secondes, soit à une température de -27,5°C.

R E V E N D I C A T I O N S

1°) Procédé de détermination du point de disparition des cristaux de produits pétroliers, en particulier de kérosènes destinés à l'aviation dans une gamme de température d'environ -5 à -120°C,

5 caractérisé par les étapes suivantes :

- on monte un émetteur laser (6) ainsi qu'un récepteur optique longitudinal associé (7) de part et d'autre d'une cellule de mesure tubulaire (4) essentiellement horizontale placée dans une chambre cryostatée (1) équipée d'un capteur de température (2) relié à des organes de réfrigération et de réglage de la température de sorte que le faisceau optique (8) émis par l'émetteur laser (6) soit aligné sur l'axe longitudinal de la cellule de mesure (4) et sur le récepteur optique longitudinal (7),
- on relie le capteur de température (2) les organes de réfrigération et de réglage de la température ainsi que le récepteur optique longitudinal (7) à des moyens de calcul et d'affichage programmables,
- on monte un diaphragme (12) directement en aval de l'émetteur laser (6) de sorte que le faisceau optique (8) émis par celui-ci soit suffisamment fin pour exclure toute réflexion sur les parois de la cellule de mesure (4),
- on monte, en amont du récepteur optique longitudinal (7), un polariseur (9) réglé de façon à ne pas pouvoir transmettre le faisceau optique directement émis par émetteur laser (6),
- on introduit l'échantillon à analyser dans la cellule de mesure (4),
- on branche l'émetteur laser (6) et le récepteur optique longitudinal (7) associé de façon à faire passer un faisceau optique au travers de l'échantillon à analyser et on enregistre l'intensité lumineuse reçue par le récepteur optique longitudinal (7),
- on abaisse graduellement la température de la chambre cryostatée (1) jusqu'à la température de fin de cristallisation de l'échantillon à analyser ou point d'opacité puis on augmente à nouveau graduellement la température de cette chambre (1) en enregistrant la courbe représentant les variations de l'intensité lumineuse reçue par le récepteur optique longitudinal (7) en fonction de la température ou courbe de détection, et
- on détermine le point de disparition des cristaux à partir de cette courbe.

2°) Procédé selon la revendication 1,

R E V E N D I C A T I O N S

1°) Procédé de détermination du point de disparition des cristaux de produits pétroliers, en particulier de kérosènes destinés à l'aviation dans une gamme de température d'environ -5 à -120°C,

5 caractérisé par les étapes suivantes :

- on monte un émetteur laser (6) ainsi qu'un récepteur optique longitudinal associé (7) de part et d'autre d'une cellule de mesure tubulaire (4) essentiellement horizontale placée dans une chambre cryostatée (1) équipée d'un capteur de température (2) relié à des organes de réfrigération et de réglage de la température de sorte que le faisceau optique (8) émis par l'émetteur laser (6) soit aligné sur l'axe longitudinal de la cellule de mesure (4) et sur le récepteur optique longitudinal (7),
- on relie le capteur de température (2) les organes de réfrigération et de réglage de la température ainsi que le récepteur optique longitudinal (7) à des moyens de calcul et d'affichage programmables,
- on monte un diaphragme (12) directement en aval de l'émetteur laser (6) de sorte que le faisceau optique (8) émis par celui-ci soit suffisamment fin pour exclure toute réflexion sur les parois de la cellule de mesure (4),
- on monte, en amont du récepteur optique longitudinal (7), un polariseur (9) réglé de façon à ne pas pouvoir transmettre le faisceau optique directement émis par émetteur laser (6),
- on monte à proximité de la cellule de mesure (4), à la partie amont de celle-ci, un récepteur optique latéral (13) relié au faisceau optique (8) émis par l'émetteur laser (6) et aux moyens de calcul et d'affichage programmables,
- on introduit l'échantillon à analyser dans la cellule de mesure (4),
- on branche l'émetteur laser (6), le récepteur optique longitudinal (7) et le récepteur optique latéral (13) de façon à faire passer un faisceau optique au travers de l'échantillon à analyser,
- on abaisse graduellement la température de la chambre cryostatée (1) en enregistrant la courbe représentant les variations de l'intensité lumineuse reçue par le récepteur optique longitudinal (7) en fonction de la température ou courbe de détection, et la courbe représentant les variations de l'intensité lumineuse reçue par ce récepteur optique latéral (13) en fonction de la température ou courbe d'opacité et on détermine en utilisant cette dernière courbe la température de fin de cristallisation de l'échantillon à analyser ou point d'opacité à partir de

caractérisé en ce que

l'on monte à proximité de la cellule de mesure (4), à la partie amont de celle-ci, un récepteur optique latéral (13) relié au faisceau optique (8) émis par l'émetteur laser (6) et aux moyens de calcul et d'affichage programmables, on enregistre la courbe représentant les variations de l'intensité lumineuse reçue par ce récepteur optique latéral (13) en fonction de la température ou courbe d'opacité et on détermine en utilisant cette courbe la température de fin de cristallisation de l'échantillon à analyser ou point d'opacité c'est-à-dire la température à partir de laquelle le sens de variation de la température doit être inversé.

3°) Dispositif pour la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2,

caractérisé en ce qu'

il comporte :

- une chambre cryostatée (1) équipée d'un capteur de température (2) relié à des organes de réfrigération et de réglage de la température,
- une tubulure de mesure (3) essentiellement en forme de U montée à la partie interne de la chambre cryostatée (1) et dont la branche centrale, essentiellement horizontale, constitue la cellule de mesure (4) tandis que les branches latérales (5, 5') permettent l'introduction de l'échantillon à analyser dans cette cellule ainsi que son extraction,
- un émetteur laser (6) et un récepteur optique longitudinal (7) associé, alignés de part et d'autre de la cellule de mesure (4), le long de l'axe longitudinal de celle-ci,
- un diaphragme (12) monté directement en aval de l'émetteur laser (6),
- un polariseur (9), monté en amont du récepteur optique longitudinal (7), et
- des moyens de calcul et d'affichage programmables reliés au capteur de température (2), aux organes de réfrigération et de réglage de la température, ainsi qu'au récepteur optique longitudinal (7).

4°) Dispositif selon la revendication 3,

caractérisé en ce qu'

il comporte un récepteur optique latéral (13) monté à proximité de la cellule de mesure (4), à la partie amont de celle-ci, et relié aux moyens de calcul et d'affichage programmables.

laquelle on augmente à nouveau graduellement la température de cette chambre (1) et en poursuivant l'enregistrement de la courbe de détection et de la courbe d'opacité,

- 5 - on détermine le point de disparition des cristaux à partir de la courbe de détection.

2°) Dispositif pour la mise en œuvre du procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'

il comporte :

- 10 - une chambre cryostatée (1) équipée d'un capteur de température (2) relié à des organes de réfrigération et de réglage de la température,
- une tubulure de mesure (3) essentiellement en forme de U montée à la partie interne de la chambre cryostatée (1) et dont la branche centrale, essentiellement horizontale, constitue la cellule de mesure (4) tandis que les branches latérales (5, 5') permettent l'introduction de l'échantillon à analyser dans cette cellule ainsi que son extraction,
- 15 - un émetteur laser (6) et un récepteur optique longitudinal (7) associé, alignés de part et d'autre de la cellule de mesure (4), le long de l'axe longitudinal de celle-ci,
- un diaphragme (12) monté directement en aval de l'émetteur laser (6),
- un polariseur (9), monté en amont du récepteur optique longitudinal (7),
- des moyens de calcul et d'affichage programmables reliés au capteur de température (2), aux organes de réfrigération et de réglage de la température, ainsi qu'au récepteur optique longitudinal (7), et
- 25 - un récepteur optique latéral (13) monté à proximité de la cellule de mesure (4), à la partie amont de celle-ci, et relié aux moyens de calcul et d'affichage programmables.

30 3°) Dispositif selon la revendication 2, caractérisé en ce que

l'intensité lumineuse est transmise au(x) récepteur(s) optique(s) (7, 13) par l'intermédiaire de guides de lumière (15, 15').

35 4°) Dispositif selon la revendication 3, caractérisé en ce que

les guides de lumière (15, 15') coopèrent avec des lentilles (14, 14') susceptibles de concentrer le faisceau optique (8).

5°) Dispositif selon l'une quelconque des revendications 3 à 4,  
caractérisé en ce que  
l'intensité lumineuse est transmise au(x) récepteur(s) optique(s) (7, 13) par  
l'intermédiaire de guides de lumière (15, 15').

5

6°) Dispositif selon la revendication 5,  
caractérisé en ce que  
les guides de lumière (15, 15') coopèrent avec des lentilles (14, 14') sus-  
ceptibles de concentrer le faisceau optique (8).

10

7°) Dispositif selon l'une quelconque des revendications 3 à 4,  
caractérisé en ce que  
la tubulure de mesure (3) est constituée par un élément métallique, no-  
tamment réalisé en aluminium équipé de hublots (10, 10', 10'') permettant  
15 le passage du faisceau optique (8) à détecter.

20

8°) Dispositif selon l'une quelconque des revendications 3 à 7,  
caractérisé en ce que  
les organes de réfrigération et de réglage de la température sont constitués  
par une unité de refroidissement notamment à cycle de Stirling dont le  
doigt froid est équipé à son extrémité libre d'organes de transmission de la  
chaleur à contact sec coopérant avec la chambre cryostatée (1) de façon à  
permettre de la refroidir à la température souhaitée.

25

9°) Dispositif selon la revendication 8,  
caractérisé en ce qu'  
il est constitué par un appareil compact portatif.

30

5°) Dispositif selon l'une quelconque des revendications 2 à 4,  
caractérisé en ce que

la tubulure de mesure (3) est constituée par un élément métallique, no-  
tamment réalisé en aluminium équipé de hublots (10, 10', 10'') permettant  
5 le passage du faisceau optique (8) à détecter.

6°) Dispositif selon l'une quelconque des revendications 2 à 5,  
caractérisé en ce que

les organes de réfrigération et de réglage de la température sont constitués  
10 par une unité de refroidissement notamment à cycle de Stirling dont le  
doigt froid est équipé à son extrémité libre d'organes de transmission de la  
chaleur à contact sec coopérant avec la chambre cryostatée (1) de façon à  
permettre de la refroidir à la température souhaitée.

15 7°) Dispositif selon la revendication 6,  
caractérisé en ce qu'

il est constitué par un appareil compact portatif.

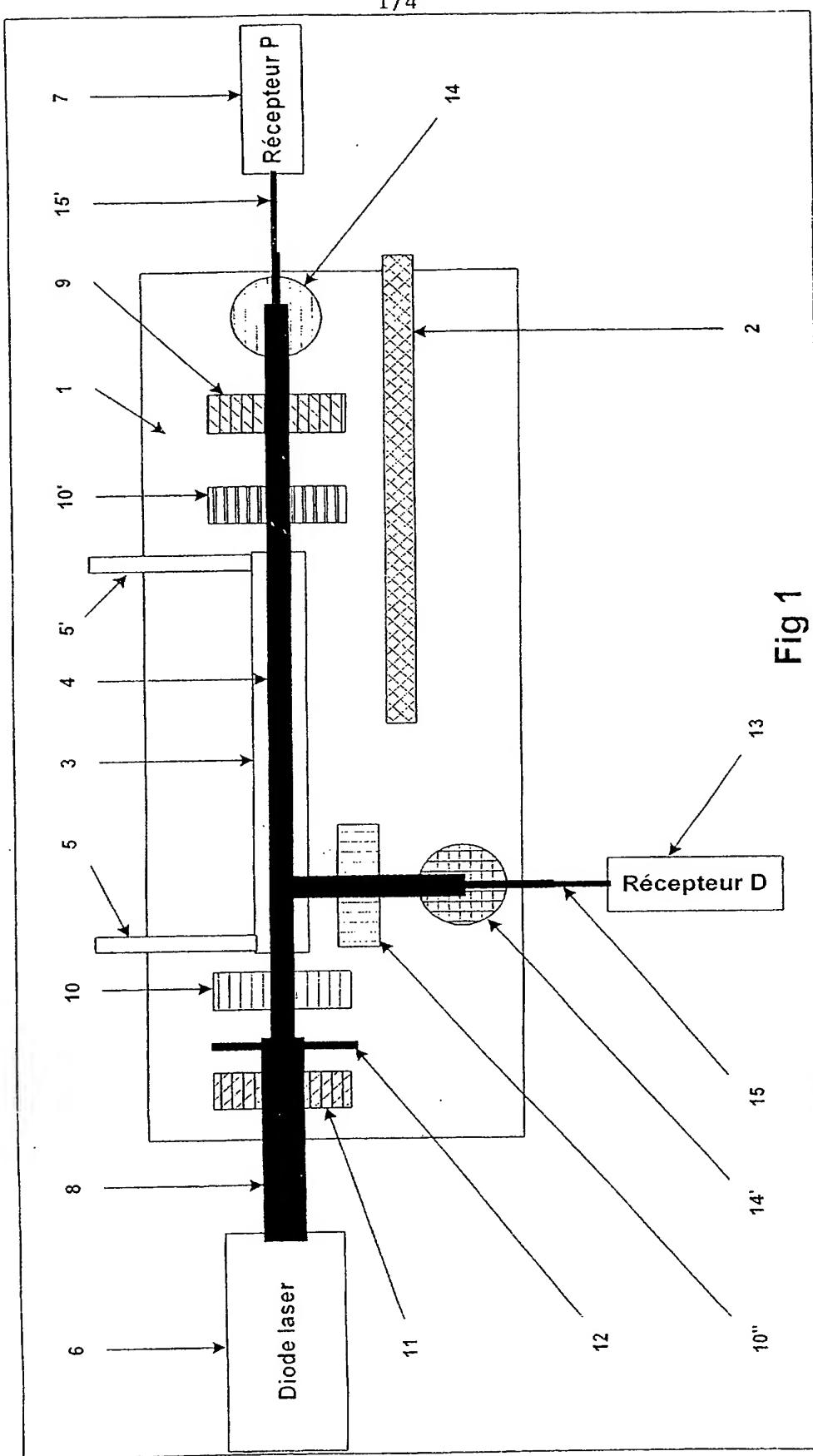
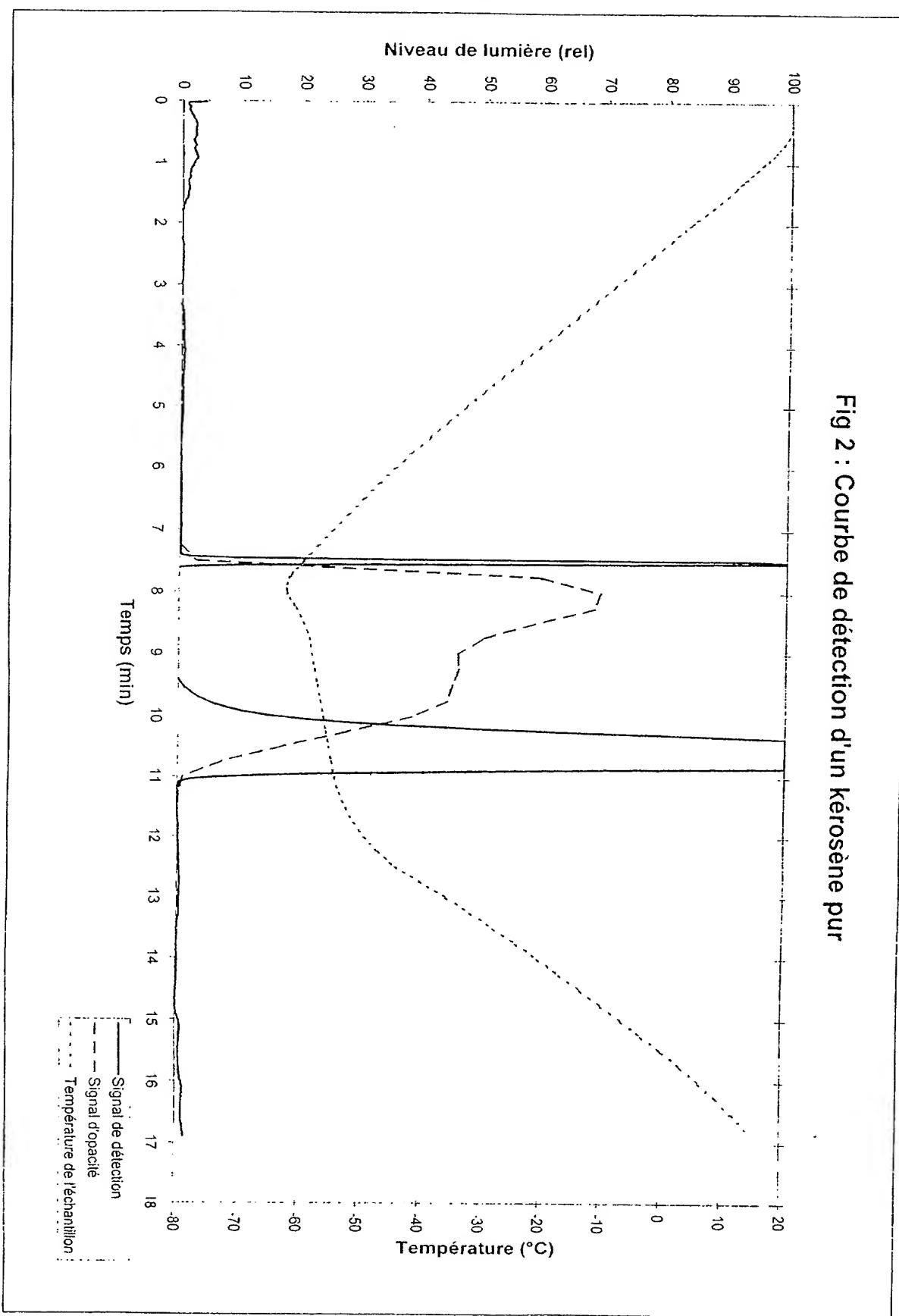
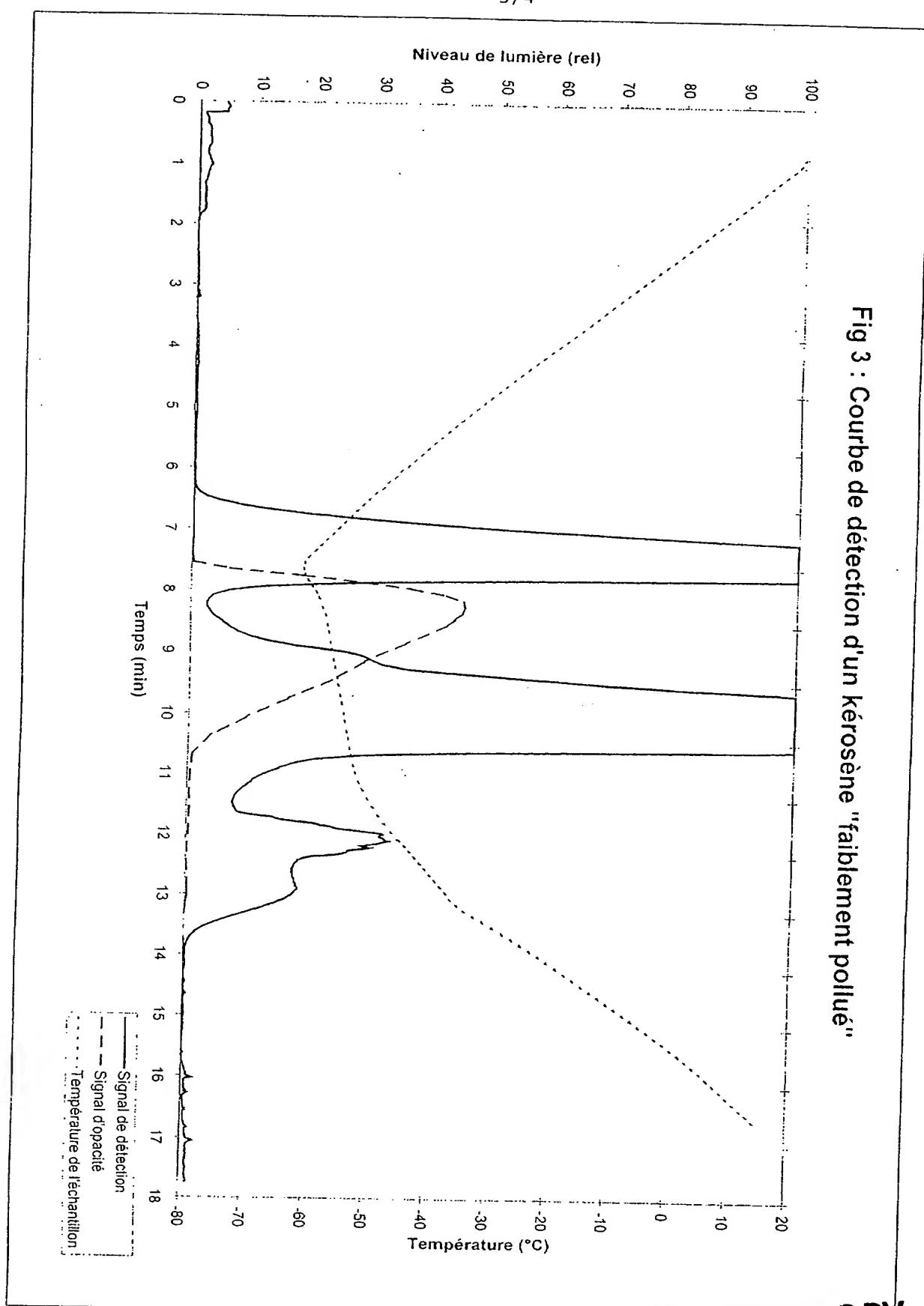


Fig 1

Fig 2 : Courbe de détection d'un kéroSène pur





BEST AVAILABLE COPY

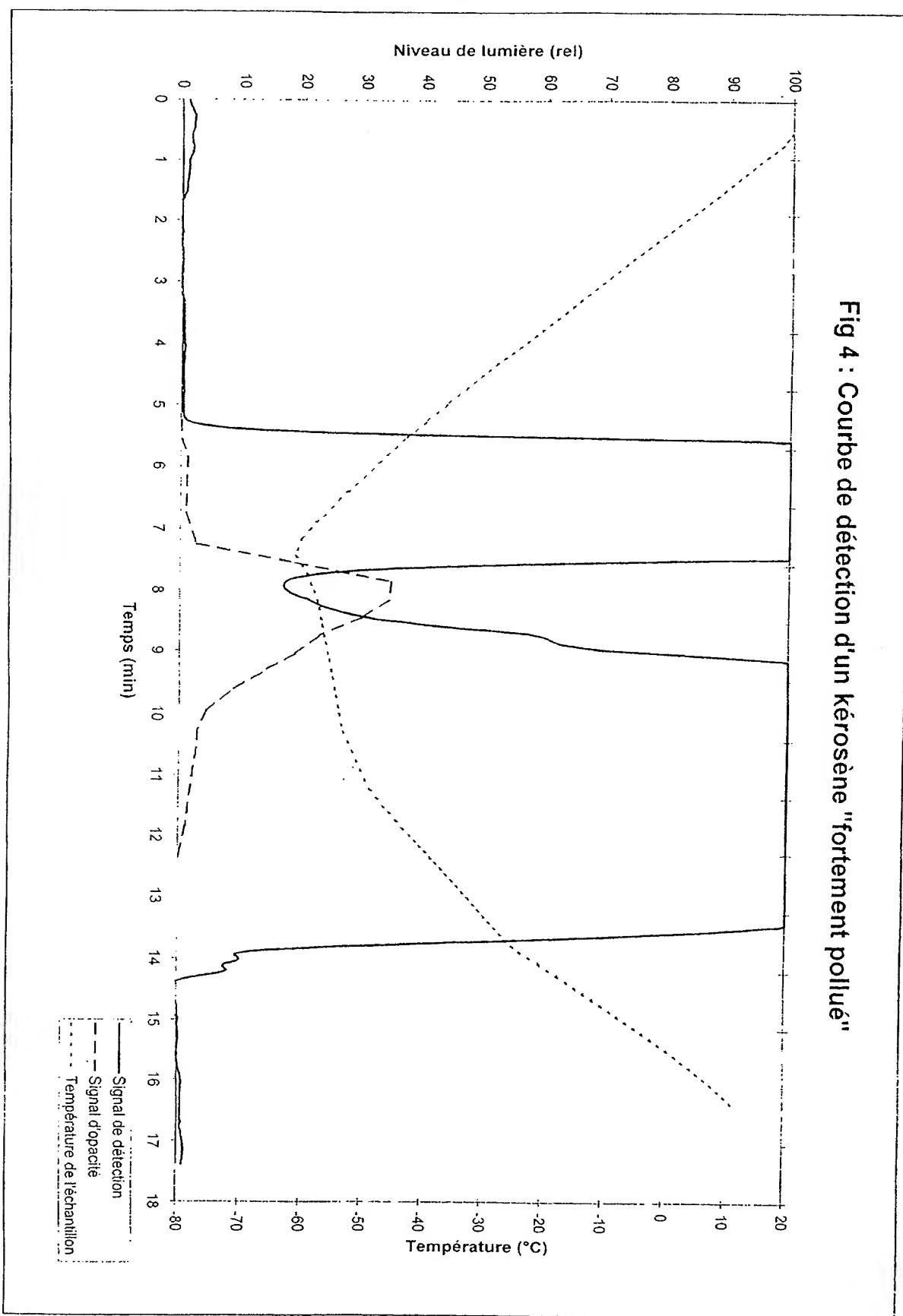


Fig 4 : Courbe de détection d'un kérosène "fortement pollué"

BEST AVAILABLE COPY



## DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**cerfa**  
N° 11235\*03

## DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire



08 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

0213577

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

Procédé de détermination du point de disparition des cristaux de produits pétroliers ainsi que dispositif permettant la mise en oeuvre de ce procédé

LE(S) DEMANDEUR(S) :

I.S.L.

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

<b>1</b> Nom		CLERIS
Prénoms		Hervé
Adresse	Rue	Le Bourg
	Code postal et ville	14220 CURCY sur Orne (FRANCE)
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>2</b> Nom		LARA
Prénoms		Olivier
Adresse	Rue	19, rue de l'Orneau
	Code postal et ville	18113 JAUNAY-CLAN (FRANCE)
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>3</b> Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	.....
Société d'appartenance (facultatif)		

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

## DATE ET SIGNATURE(S)

DU (DES) DEMANDEUR(S)

OU DU MANDATAIRE

(Nom et qualité du signataire)

30 Octobre 2002

CABINET HERRBURGER

Pierre HERRBURGER

CPI 92.1114

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**